

**METHOD FOR STABILIZING TRIALKOXYSILANE****Publication number:** JP1090192**Publication date:** 1989-04-06**Inventor:** SOYA SUMIO; NOZAWA TSUTOMU; NAGATO  
NOBUYUKI**Applicant:** SHOWA DENKO KK**Classification:****- international:** C07F7/04; C07F7/00; (IPC1-7): C07F7/04**- european:****Application number:** JP19870244658 19870929**Priority number(s):** JP19870244658 19870929[Report a data error here](#)**Abstract of JP1090192****PURPOSE:** To effectively suppress reaction of a trialkoxysilane with alkyl alcohol, by the presence of an inorganic acid or Lewis acid as a stabilizer in a mixture of the trialkoxysilane with the alkyl alcohol.**CONSTITUTION:** An inorganic acid (e.g. hydrochloric, sulfuric or nitric acid) or Lewis acid consisting of a halide of an inorganic acid expressed by the formula MX<sub>n</sub> (M is B, Al, Fe, Ga, Sb, In, Sn, As, Zn or Hg; X is halogen) is present as a stabilizer in a mixture of a trialkoxysilane with an alkyl alcohol (preferably methanol or ethanol) obtained by reacting silicon with the alkyl alcohol in the presence of a copper catalyst to stabilize the trialkoxysilane.Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-90192

⑥Int.Cl.<sup>1</sup>

C 07 F 7/04

識別記号

府内整理番号

④公開 昭和64年(1989)4月6日

J - 8018-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑤発明の名称 トリアルコキシランの安定化方法

②特願 昭62-244658

②出願 昭62(1987)9月29日

⑦発明者 征矢 住男 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑦発明者 能沢 勉 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑦発明者 永戸 伸幸 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑦出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑦代理人 弁理士 秋元 輝雄 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

トリアルコキシランの安定化方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) トリアルコキシランとアルキルアルコールの混合物に、安定剤として無機酸、または無機ハロゲン化物から成るルイス酸の1種もしくは2種以上を存在させることを特徴とするトリアルコキシランの安定化方法。

(2) トリアルコキシランがトリメトキシランであり、アルキルアルコールがメチルアルコールである特許請求の範囲第1項記載の安定化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

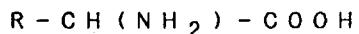
本発明はトリアルコキシランの安定化方法に関する。詳しくは、銅触媒の存在下に珪素とアルキルアルコールとを反応させて得られるトリアルコキシランを含む反応混合物中のトリアルコキシランを安定化する方法に関するものである。

## [従来の技術]

トリアルコキシランの製法については、珪素とアルキルアルコールとを銅触媒存在下に反応させ、生成するトリアルコキシランを未反応のアルキルアルコールと共に系外に留出させ、さらに留出反応混合物からトリアルコキシランを蒸溜分離する方法が知られている。

しかしながら上記の方法で得られる反応混合物には比較的多量のアルキルアルコールを含有し、このものはその保存中あるいは精製操作中に残存アルキルアルコールとトリアルコキシランが脱水素反応を起こしてテトラアルコキシランに変化し、トリアルコキシランの生成量が減少するという問題点がある。

そのため上記のトリアルコキシラン製造に関して、反応系あるいは生成反応混合物中に安定剤として一般式



(Rは水素原子またはアルキル基、アラルキル基を示す)で示されるアミノ酸を存在させる方法

(特開昭55-72197号公報)、3価の有機リン化合物を存在させる方法(特開昭55-72198号公報)、アミン類を添加し pHを2.0~7.0とする方法(特開昭57-118592号公報)、エポキサイドを存在させる方法(特開昭61-1694号公報)などが提案されている。しかしながらこれらの安定剤は高価であり、また比較的多量を必要とし、しかもテトラアルコキシランへの反応抑制効果も必ずしも充分ではない。

[問題点を解決するための手段]

本発明はかかる問題点を解決したトリアルコキシランの安定化方法に関するものである。本発明の特徴は、珪素とアルキルアルコールとを銅触媒の存在下に反応させて得られる反応混合物中に安定剤として無機酸あるいは一般式 $MX_n$  ( $M = B, Al, Fe, Ga, Sb, In, Sn, As, Zn, Hg, X = ハロゲン$ )にて示されるルイス酸を1種または2種以上存在させることによりトリアルコキシランとアルキルアルコールとの反応を有効に抑制できることを見い出して本発明を完成するに至った。

すなわち本発明者らは珪素とアルキルアルコールとを銅触媒の存在下に反応させて得られるトリ

アルコキシランを含む反応混合物中におけるトリアルコキシランを安定化させる方法を銳意検討した結果、反応混合物中に無機酸あるいは一般式 $MX_n$  ( $M = B, Al, Fe, Ga, Sb, In, Sn, As, Zn, Hg, X = ハロゲン$ )にて示されるルイス酸を1種または2種以上存在させることによりトリアルコキシランとアルキルアルコールとの反応を有効に抑制できることを見い出して本発明を完成するに至った。

本発明の方法は珪素とアルキルアルコールとを銅触媒の存在下、気相系または液相系で反応させてトリアルコキシランを含む混合物を得るという公知の方法で行われる。この場合の珪素とアルキルアルコールとは一般市販のものでよく、珪素は通常純度が88~99.9%の金属珪素を200μ以下、好ましくは100μ以下の平均粒度に粉碎したものが用いられる。

また、アルキルアルコールはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのように炭素数1~5のアルキル

基を含むものが好ましく、中でもメチルアルコール、エチルアルコールが好適である。

銅触媒としては、銅または銅化合物などの銅触媒が用いられる。銅化合物としては塩化第1銅、塩化第2銅、臭化第1銅、臭化第2銅、ヨウ化第1銅、ヨウ化第2銅、半酸銅、銅アセチルアセテート、酢酸第1銅、酢酸第2銅、酸化第1銅などが挙げられる。

触媒の使用量は珪素1モルに対して0.001~0.5モルの範囲で使用すればよい。

反応を液相系で行う場合には珪素金属1gに対して1mL~10mLの範囲で溶媒が使用される。溶媒は多環状芳香族炭化水素、アリールメタン化合物、水素化トリフエニル、環状ポリエーテル、ドデシルベンゼン、ジフェニルエーテルなどが挙げられ、必要に応じて使用すればよい。

この反応は100~300°Cで減圧、常圧、加圧の条件下で行えばよく、これによればトリアルコキシランを同時に生成する他のアルコキシランと共に留出液として取得することができるが、

本発明の方法ではトリアルコキシランのアルキルアルコールとの反応によるテトラアルコキシランへの移行を防止するために、安定剤として無機酸あるいは一般式 $MX_n$  ( $M = B, Al, Fe, Ga, Sb, In, Sn, As, Zn, Hg, X = ハロゲン$ )にて示されるルイス酸が添加される。

ここでいう無機酸とは、水素と非金属元素、非金属基から成る化合物であって、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、炭酸などが挙げられ、これらはガスとしてあるいは水溶液として添加できる。また一般式 $MX_n$ で示される酸としては、 $BF_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $GeCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $InCl_3$ 等が例示されるが、好適には $AlCl_3$ が用いられる。なおこれらの安定剤の使用量はトリアルコキシランの使用量によって決定すればよいが、通常はこの反応生物に対して10ppmから1重量%の範囲、好ましくは20から1000ppmである。また、トリアルコキシランとアルキルアルコールの組成はいかなる割合でもよい。

## [実施例]

次に実施例により本発明をさらに詳しく述べる。

実施例1

冷却器を有する留出管、アルコール導入管、攪拌機および温度計を有する500ml反応容器に珪素金属粉末（純度98%）100g、塩化第1銅5.0gおよびジメトキシジエニルシラン200mlを仕込んだ。次いで反応器を加温して内液温が230℃に達した時に75ml/hの速度でメチルアルコールを導入し、反応温度228～232℃で6時間反応させたところ、405.2gの留出物が得られた。ガスクロマトグラフ分析結果からこれはメタノール186.4g、トリメトキシシラン192.2g（47.4重量%）、テトラメトキシシラン26.6g（6.6重量%）を含むものであった。

この反応留出液からこれを200採取し塩化水素ガス0.01gを添加して、室温で40時間放置したところ、トリメトキシシラン濃度47.1重量%であり、残存率は99.4%であった。比

較のため塩化水素ガスの添加を省略し、上記留出物を40時間放置したところ、残存率は48.5%であった。

実施例2～6

実施例1と同様にして得た留出反応混合物に第1表に示す各種の安定剤を添加し、これを40時間放置した後の残存率を測定した。結果を第1表に示した。

第1表

実施例	安定剤	添加量 (重量%)	残存率 (%)
2	95% 硫酸	0.10	91.6
3	85% リン酸	0.10	97.8
4	AlCl <sub>3</sub>	0.10	95.0
5	BFe <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	0.10	78.8
6	FeCl <sub>3</sub>	0.10	69.2

実施例7

実施例1のメチルアルコールをエチルアルコールに変更した以外は実施例1と同じ操作を繰り返したところ、エチルアルコール導入開始後7時間経過した時点では385gの留出物が得られた。ガスクロマトグラフ分析の結果からこれはエタノール215.5g、トリエトキシシラン152.6g（39.6重量%）、テトラエトキシシラン16.8g（4.4重量%）を含むものであった。

この反応留出物からこれを200採取し塩化水素ガス0.01gを添加し、室温で40時間放置したところ、トリエトキシシラン濃度39.5重量%であり、残存率は99.7%であった。比較のため塩化水素ガスの添加を省略し、上記留出物を40時間放置したところ、残存率は52%であった。